



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

224 674

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 13 10 81

(21) PV 7487-81

(51) Int. Cl.³ C 07 C 47/02

(40) Zverejnené 27 05 83

(45) Vydané 01 10 84

(75)

Autor vynálezu

JUHÁŠ STANISLAV ing., STRÁŽSKE

OLEJNÍK VINCENT ing., STRÁŽSKE

SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc., MICHALOVCE

ŽEDÉNYI MIKULÁŠ ing., MICHALOVCE

LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE

ZLACKÝ ALOJZ ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob prípravy plynnej zmesi pre výrobu aldehydov na kovových katalyzátoroch

Vynález rieši spôsob prípravy plynnej zmesi pre výrobu aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou alkoholov vzduchom v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch.

Formaldehyd, najreaktívnejší a najpoužívanejší z aldehydov, sa v priemyselnom meradle najčastejšie vyrába oxidačnou dehydrogenáciou metanolu vzduchom v prítomnosti strieborného katalyzátora /NSR pat. 1231229, NSR pat. 1285995, NSR pat. 1294360/ alebo oxidáciou metanolu vzduchom v prítomnosti katalyzátora, ktorého hlavnou zložkou sú prevážne oxidy železa a molybdénu /ČSSR pat. 139407, ČSSR pat. 182499, ZSSR pat. 408504, NSR pat. 2 442 311, NSR pat. 2 450 931, NSR pat. 2 608 823, NSR pat. 2 747 581/.

Kombinovaný výrobný postup používa v prvom reaktore strieborný katalyzátor, a po pridaní vzduchu do zkonvertovanej zmesi používa, v druhom reaktore oxidový katalyzátor /US pat. 2 519 788, US pat. 3 987 107/.

Výrobný postup používajúci strieborný katalyzátor možno uskutočňovať jednostupňovým procesom alebo dvojstupňovým /US pat. 3 959 383/ procesom, pričom jednostupňový proces možno uskutočniť dvoma spôsobmi.

Postup s takmer úplnou premenou metanolu používa zmes metanolu a vody miešanú so vzduchom, v sytiacom zariadení typu rektifikačnej kolóny /NSR pat. 2 323 758/, tak aby koncentrácia metanolu bola nad hornou medzou výbušnosti. Premiešaná zmes metanolu a vody sa privádza na vrch rektifikačnej časti sytiaceho zariadenia a vzduch sa privádza do vyparovacej časti sytiaceho zariadenia, najčastejšie pod hladinu zmesi metanol-voda.

Zmes metanol-voda-vzduch požadovaného zloženia sa prehrieva na teplotu 360-390 K a pretláča sa tlakom 50-200 kPa cez katalytické lôžko, najčastejšie z kryštalického striebra, o teplote 870-970 K uloženého v kontaktnom koši /US pat. 2 745 722/. Pou-

224 674

žítie kontaktného koša dovoľuje prítomnosť procesnej vody, ktorá do určitej miery bráni priebehu vedľajších reakcií.

Zkonvertovaný plyn sa vo výmenníku tepla ochladzuje nepriamo vodou a získava sa para, ktorú možno použiť na vyparovanie zmesi metanol-voda. Po ďalšom ochladení v kondenzátore, s výhodou s cirkulačným skrúpaním hotovým produktom, sa oddelí z plynnej zmesi časť formaldehydu, vody a nezreagovaného metanolu. Získaný kondenzát spolu s plynmi sa vedie do absorbéra, kde sa z plynov protiprúdne vypiera formaldehyd a metanol vodou v požadovanom množstve.

Takto sa môže získať až 42%-ný vodný roztok formaldehydu s obsahom metanolu podľa jeho konverzie na katalytickom lôžku, pričom selektivita premeny metanolu na formaldehyd je v rozmedzí 80 až 89% pri konverzii metanolu od 75 do 97% .

Postup s neúplnou premenou metanolu používa zmes metanol-vzduch s prebytkom metanolu. Príprava zmesi sa uskutočňuje v systiacom zariadení typu odparovaka s prebublávaním vzduchom. Reguláciou množstva vzduchu, hladiny metanolu a jeho teploty sa dosahuje požadované množstvo zmesi metanol-vzduch a ich pomer. Do systiaceho zariadenia sa privádza čerstvý metanol a z rektifikačnej kolóny vrátný metanol s obsahom formaldehydu do 3% hmot. a vody do 10% hmot. Množstvo vratného metanolu kolíše v závislosti od konverzie metanolu na katalytickom lôžku a najmä od režimu práce rektifikačnej kolóny. Hladina v systiacom zariadení sa udržiava nátokom čerstvého metanolu tak, aby sa vykompenzoval nepravidelný nátok vrátného metanolu.

Prípravená zmes metanol-vzduch s koncentráciou metanolu nad hornou medzou výbušnosti sa vyhrieva na teplotu 360-390 K a pretláča sa tlakom 50-200 kPa cez katalytické lôžko, najčastejšie z kryštalického striebra, o teplote 820-920 K. Katalytické lôžko môže byť uložené v kontaktnom koši, pričom konvertované plyny je treba vodou alebo časťou hotového produktu skrúpať za účelom rýchleho ochladenia /NSR pat. 2 011 676/. Uloženie katalytického lôžka priamo na trubkovnici výmenníka tepla s výhodou na usmerňovači konvertovanej zmesi /ČSSR PV-6572/81/ umožňuje rýchle nepriame ochladenie konvertovaných plynov vodou za vzniku pary pre odparovanie metanolu alebo vodným roztokom formaldehydu z rektifikačnej kolóny s využitím tepla pre rektifikáciu.

Ochladené konvertované plyny vo výmenníku tepla reaktora sa po ďalšom ochladení v kondenzátore vedú do absorpčnej kolóny, kde sa z nich protiprúdne vodou v požadovanom množstve vypiera formaldehyd a nezreagovaný metanol. Vzniknutý roztok s obsahom metanolu od 15 do 30% hmot. sa v rektifikačnej kolóne rektifikuje, pričom oddestilovaný metanol sa znovu recykluje do procesu.

Hotový produkt môže byť vodný roztok formaldehydu s obsahom až 50% hmot. formaldehydu a pod 1% hmot. metanolu. Konverzia metanolu je v rozmedzí 85-93%.

Nevýhodou spôsobu prípravy plynnej zmesi pre tento postup je, že vratný metanol obsahuje formaldehyd, ktorý po vyparení sa dostáva v plynnej zmesi na katalytické lôžko. Formaldehyd prichádzajúci v plynnej zmesi sa premieňa na oxidy uhlíka a vodu, čím sa zvyšujú chemické straty metanolu a zároveň sa znižuje konverzia metanolu. Prípadný odkal zo sytiaceho zariadenia tohoto postupu je v podstate metanol s obsahom približne 5% hmot. formaldehydu, 10% hmot. vody a vedie sa do absorpcie.

Podstatou tohoto vynálezu je spôsob prípravy plynnej zmesi pre výrobu aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou alkoholov v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch s výhodou na kryštalickom striebre. Vyznačuje sa tým, že vzduch 5, vratný 4 a čerstvý alkohol 3 sa privádzajú do vyparovacej časti 1 a voda 6 do rektifikačnej časti 2 sytiaceho zariadenia ako je to znázornené v prílohe.

Sytiace zariadenie na prípravu plynnej zmesi je zložené z odparovacej časti 1 a rektifikačnej časti 2. Reguláciou teploty alkoholu, jeho výšky nad prívodom vzduchu v odparovacej časti 1 zariadenia, nátokom čerstvého alkoholu 3 kompenzujú nepravidelný nátok vratného alkoholu 4 a reguláciou množstva vzduchu 5 sa dosahuje potrebné množstvo a koncentračné parametre plynnej zmesi. Reguláciou nátoku vody 6, s výhodou demineralizovanej, do rektifikačnej časti 2 sytiaceho zariadenia a reguláciou množstva odkalu 7 zo sytiaceho zariadenia sa pripravuje plyná zmes so zníženým množstvom pre reakčný proces nežiadúcich látok. Dobré je, ak rektifikačná časť 2 je tvorená etážami s počtom od troch do sedem, s výhodou od troch do päť. Odkal 7 zo sytiaceho zariadenia sa odvádza do absorpčnej kolóny.

Výhodou tohoto postupu je príprava plynnej zmesi s nízkym obsahom látok vrúcich nad teplotou varu alkoholu, čo má priaznivý vplyv na konverziu a selektivitu oxidačnej dehydrogenácie alkoholu vzduchom na príslušný aldehyd ako to vyplynie z nasledovných príkladov.

Príklad 1

Do sytiaceho zariadenia typu odparováka s prebublávaním vzduchom sa privádza $10,56 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ čerstvého, $8,36 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ vratného metanolu a $14,53 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ vzduchu. Zo sytiaceho zariadenia sa odkaľuje $0,44 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ metanolu, ktorý sa vedie do absorpčnej kolóny. V sytiacom zariadení vzniknutá zmes sa prehrieva na teplotu 370 K a pretláča sa tlakom 0,138 MPa cez jeden kilogram strieborného katalyzátora o teplote 850 K. Konvertovaná plyná zmes obsahujúca formaldehyd, vodu a nezreagovaný metanol sa po ochladení vo výmenníku tepla a po čiastočnej kondenzácii v kondenzátore privádza do absorpčnej kolóny, do ktorej sa nastrekuje $12,97 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ vody na absorpciu formaldehydu a metanolu z plynu. Rektifikáciou vzniknutej kvapalnej zmesi sa získava $8,36 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ metanolu, ktorý sa vracia do procesu a $25,25 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ produktu o zložení 36% hmot. formaldehydu, 0,7% hmot. metanolu a 63,3% hmot. vody.

Príklad 2

Do vyparovacej časti 1 sytiaceho zariadenia sa privádza $11,51 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ čerstvého 3, $7,23 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ vratného metanolu 4 a $14,39 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ vzduchu 5 a do rektifikačnej časti 2 sytiaceho zariadenia sa privádza $1,29 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ demineralizovanej vody 6 ako je to znázornené v prílohe. Zo sytiaceho zariadenia sa odkaľuje $1,72 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ metanolu 7, ktorý sa vedie do absorpčnej kolóny. V sytiacom zariadení vzniknutá zmes 8 sa prehrieva na teplotu 370 K a pretláča sa tlakom 0,138 MPa cez jeden kilogram strieborného katalyzátora o teplote 850 K. Konvertovaná plyná zmes obsahujúca formaldehyd, vodu a nezreagovaný metanol sa po ochladení vo výmenníku tepla a po čiastočnej kondenzácii v kondenzátore privádza do absorpčnej kolóny, do ktorej sa nastrekuje $12,81 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ vody na absorpciu formaldehydu a metanolu z plynu. Rektifikáciou vzniknutej kvapalnej zmesi sa získava $7,23 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ metanolu, ktorý sa vracia 4 do procesu a $27,57 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ produktu o zložení 36% hmot. formaldehydu, 0,7% hmot. metanolu a 63,3% hmot. vody.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

224 674

Spôsob prípravy plynnej zmesi pre výrobu aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou alkoholov vzduchom v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch s výhodou na kryštalickom striebre vyznačujúci sa tým, že na kvapalnú zmes pozostávajúcu z vratného a čerstvého alkoholu sa pôsobí vzduchom a vzniknutá plynná zmes sa skrápa vodou, s výhodou demineralizovanou.

